

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

Doc. 4

X
3-9, 12

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-247706
(43)Date of publication of application : 12.09.2000

(51)Int.CI. C04B 24/26
// C08F290/06
C04B103:40

(21)Application number : 11-371019 (71)Applicant : TOAGOSEI CO LTD
(22)Date of filing : 27.12.1999 (72)Inventor : AOYAMA MASAHIRO
MORI YOSHIO
KOJIMA SHIRO
TAKEDA TAKESHI
ATSUJI MINORU

(30)Priority
Priority number : 10374193 Priority date : 28.12.1998 Priority country : JP

(54) CEMENT DISPERSING AGENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To impart sufficient fluidity to cement by adding to cement a water soluble polymer having a high molecular monomer unit as an essential structural monomer unit which has a (meth)acrylate having an alkylene oxide chain as an essential structural monomer unit and has a radically polymerizable group on one end of its main chain.

SOLUTION: This water soluble dispersing agent having 5,000-15,000 weight average molecular weight is obtained by copolymerizing a polyalkylene glycol mono(meth)acrylate or an alkoxy polyalkylene glycol mono(meth)acrylate each having a 2-3C alkylene oxide chain having 8-50 polymerization degree with a water soluble monomer such as (meth)acrylic acid (or its alkali metal salt) and 2-acrylamide 2-methylpropanesulfonic acid (or its salt). The dispersing agent is added in a content of 0.05-1.5 wt.% in terms of solid content to cement in a cement composition.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-247706

(P2000-247706A)

(43)公開日 平成12年9月12日 (2000.9.12)

(51)Int.Cl.
C 04 B 24/26

識別記号

F I
C 04 B 24/26コード(参考)
F
A
E// C 08 F 290/06
C 04 B 103:40

C 08 F 290/06

審査請求 未請求 請求項の数 3 OL (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平11-371019
 (22)出願日 平成11年12月27日 (1999.12.27)
 (31)優先権主張番号 特願平10-374193
 (32)優先日 平成10年12月28日 (1998.12.28)
 (33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000003034
 東亞合成株式会社
 東京都港区西新橋1丁目14番1号
 (72)発明者 青山 政裕
 名古屋市港区船見町1番地の1 東亞合成
 株式会社名古屋総合研究所内
 (72)発明者 森 嘉男
 名古屋市港区船見町1番地の1 東亞合成
 株式会社名古屋総合研究所内
 (74)代理人 100094190
 弁理士 小島 清路

最終頁に続く

(54)【発明の名称】セメント用分散剤

(57)【要約】

【課題】十分なセメントの流動性が得られるとともに、その流動状態の維持も可能となるセメント用分散剤を提供する。

【解決手段】アルキレンオキサイド鎖を有するアクリレート又はメタクリレートを必須構成単量体とし主鎖の片末端にはラジカル重合性基を有する高分子量単量体を必須構成単量体とする水溶性重合体をセメント用分散剤の成分とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルキレンオキサイド鎖を有するアクリレート又はメタクリレートを必須構成単量体とし主鎖の片末端にラジカル重合性基を有する重合体からなる高分子量単量体を必須構成単量体とする水溶性重合体からなることを特徴とするセメント用分散剤。

【請求項2】 水溶性重合体が水溶性単量体を必須構成単量体とする請求項1記載のセメント用分散剤。

【請求項3】 水溶性単量体が α , β -エチレン性不飽和カルボン酸又は不飽和スルホン酸もしくはそれらのアルカリ塩である請求項2記載のセメント用分散剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はセメント用分散剤に関するもので、詳しくは、スランプフロー性能に優れ、そのため、十分なセメントの流動性が得られるとともに、その流動状態の維持も可能となるセメント用分散剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 モルタルやコンクリート等のセメント配合物は、セメントの水和反応などにより、配合すると凝結を起こし、その流動性を失い作業性の面で問題となる。そのため、分散剤を添加して流動性を得ること、また一定時間それを維持することが要求されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 そのために、ポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリレート等のノニオニン基を有する単量体と α , β -エチレン性不飽和カルボン酸(塩)及び/又は不飽和スルホン酸(塩)の水溶性ビニル単量体とを共重合させて得られる共重合体からなるセメント用分散剤が知られている(特公昭59-18338号公報、特公平5-11057号公報、特公平6-104585号公報等)。しかし、これらの分散剤では、十分な流動性が得られず、またその維持も不十分である。

【0004】 本発明の目的は、スランプフロー性能に優れ、そのため、十分なセメントの流動性が得られるとともに、その流動状態の維持も可能となるセメント用分散剤を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、高分子量単量体(一般的にはマクロモノマーといわれ、以下本明細書でも併用する)を利用して得られグラフト鎖に更にグラフト鎖を有するような新規な構造の重合体を用いることにより、十分なセメントの流動性が得られ、その維持も可能となることを見いだして本発明を完成した。

【0006】 本発明のセメント用分散剤は、アルキレンオキサイド鎖を有するアクリレート又はメタクリレートを必須構成単量体とし主鎖の片末端にラジカル重合性基を有する重合体からなる高分子量単量体を必須構成単量

体とする水溶性重合体からなることを特徴とする。

【0007】

【発明の実施の形態】 以下、本発明を詳細に説明する。

(1) マクロモノマーについて

本発明におけるマクロモノマーは、その骨格が重合体(以下、基本重合体と呼ぶことがある。)であり、該基本重合体はアルキレンオキサイド鎖を有するアクリレート又はメタクリレート(以下両者を併せて(メタ)アクリレートという)を必須構成単量体とし、所望により当該単量体と共に重合可能な不飽和単量体を構成単量体とするものであり、その形態は分岐状の重合体であり、重合体主鎖の片末端にラジカル重合性基を有するものである。

【0008】 上記アルキレンオキサイド鎖を有する(メタ)アクリレートとしては、ポリアルキレングリコール(メタ)アクリレートやアルコキシポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリレート等を挙げることができる。ポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリレートは、ポリアルキレンオキシドの片末端が水酸基でもう一方の末端が(メタ)アクリレート化された化合物であり、より具体的には、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、及びポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート等が挙げられ、本発明においてはこれらの1種又は2種以上を用いることができる。

【0009】 アルコキシポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリレートとしては、 ω -メトキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、 ω -エトキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、 ω -ブトキシポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、 ω -ベンジルオキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、 ω -メトキシポリエチレングリコールポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、 ω -メトキシポリテトラメチレングリコールポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらも1種又は2種以上を用いることができる。上記アルコキシ基としては、メトキシ基が好ましい。

【0010】 上記アルキレンオキサイド鎖を有する(メタ)アクリレートにおけるアルキレンオキサイド鎖を構成するアルキレンオキサイドの重合度は2~100であるのが好ましく、更に好ましくは5~80、特に好ましくは8~50のものである。該アルキレンオキサイドの重合度が1では十分なスランプフロー性能が発現しにくく、100を越えると得られる基本重合体、さらにはマクロモノマーの取り扱い性が低下する。また、これらのアルキレンオキサイド鎖におけるアルキレンの炭素数は、2又は3が好ましく、特に好ましくは2である。

【0011】 上記アルキレンオキサイド鎖を有する(メタ)アクリレートと共に重合可能な不飽和単量体としては、不飽和カルボン酸、不飽和ジカルボン酸、(メタ)

アクリルアミド、アルキル(メタ)アクリレート、芳香族ビニル単量体等が挙げられる。より具体的には(メタ)アクリル酸、マレイン酸、クロトン酸、アスコット酸、シトラコン酸等の不飽和酸、(メタ)アクリルアミド、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、インボルニル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、パーフロロアルキルエチル(メタ)アクリレート、パーフロロアルキル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリレートや、ステレン、メチルステレン、 α -メチルステレン等の芳香族単量体等が挙げられる。これらは1種又は2種以上を併用して用いることができる。これらのうち好ましい不飽和単量体は、アルキル(メタ)アクリレート、ヒドロキシ(メタ)アクリレートおよびアクリルアミドである。

【0012】マクロモノマーの製造方法は公知であり代表的な製法として以下の製法が挙げられる。第一の方法は、メルカブト基を有するカルボン酸の存在下で、上記アルキレンオキサイド鎖を有する(メタ)アクリレート又は該(メタ)アクリレートと共に重合可能な不飽和単量体とをラジカル共重合することにより、片末端にカルボキシル基を有する基本重合体を得、該基本重合体にエポキシ基を有する不飽和単量体やアジリジニル基を有する不飽和単量体等を付加反応する方法(以下カルボキシル基法といふ)である。第二の方法は、メルカブト基を有するカルボン酸の存在下で、上記単量体をラジカル重合することにより、片末端にカルボキシル基を有する基本重合体を得た後、それをアルカリ塩の状態にしておき、クロルメチルスチレンなどのハロゲン化アルキルを有する不飽和単量体等を付加反応する方法(以下脱塩法といふ)である。第三の方法は、水酸基を有するメルカブト化合物の存在下で、上記単量体をラジカル重合することにより、片末端に水酸基を有する基本重合体を得た後、イソシアネート基を有する不飽和単量体や無水マレイン酸を付加反応する方法(以下水酸基法といふ)である。

【0013】基本重合体は、通常、有機溶剤中や水系溶剤中でのラジカル重合により得られるが、その際の重合温度としては50~140°Cが好ましく、また重合溶剤としては酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルイソブチルケトン、トルエン、イソプロピルアルコール(IPA)、水又はキシレン等が好ましい。重合開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリル、アゾビスシクロヘキサンカーボニトリル、ベンゾイルバーオキサイド、トルオイルバーオキサイド、ブチルバーオキシビラート及びブチルバーオキシオクタネート等が挙げられ、その好ましい使用量は、単量体100重量部当たり0.1~3重量部である。

【0014】カルボキシル基法で使用するエポキシ基を有する不飽和単量体としては、グリシルアクリレート

ト、グリシルメタクリレート、3、4-エポキシクロヘキシルメチルメタクリレート等が挙げられる。エポキシ基を有する不飽和単量体の使用量は、基本重合体の片末端に導入されたカルボキシル基に対して等当量以上であり、具体的にはカルボキシル基に対し1.0~1.5倍モルが好ましい。基本重合体のカルボキシル基とエポキシ基の付加反応に際しては、反応を促進するため、トリエチルアミン、トリプロピルアミン等の三級アミン、テトラエチルアンモニウムプロマイド、テトラブチルアンモニウムプロマイド、トリエチルベンジルアンモニウムクロライド等の四級アンモニウム塩、テトラブチルホスホニウム塩等の四級ホスホニウム塩等を触媒として適量添加することが好ましい。反応は、エポキシ基に対して不活性な有機溶剤中で行うことが好ましく、通常溶液重合で得られた基本重合体の有機溶剤溶液中で行うことができる。反応温度としては50~140°Cが好ましい。

【0015】脱塩法で使用する、ハロゲン化アルキル基を有する不飽和単量体としては、 α -クロルメチルスチレン等が挙げられる。ハロゲン化アルキル基を有する不飽和単量体の使用量は、基本重合体の片末端に導入されたカルボキシル基に対して等当量以上であり、具体的にはカルボキシル基に対し1.0~1.5倍モルが好ましい。反応は、ハロゲン化アルキル基に対して不活性な溶剤中で行うことが好ましく、通常溶液重合で得られる基本重合体の溶液中で行うことができる。反応温度としては50~140°Cが好ましい。

【0016】カルボキシル基法及び脱塩法で使用するメルカブトカルボン酸としては、メルカブト酢酸、メルカブトプロピオン酸、メルカブト酪酸、チオリンゴ酸等が挙げられる。メルカブトカルボン酸は、重合反応において連鎖移動剤として作用して基本重合体の片末端に結合する。従って、メルカブトカルボン酸の好ましい使用量は、得られる基本重合体と等モルとなる量であり、具体的には基本重合体:メルカブトカルボン酸(モル比)=1:(0.8~1.3)である。得られる基本重合体のモル数は、重合に供する単量体の重量及び該重合体の重量平均分子量によって定まる。例えば、単量体100gを使用して重量平均分子量7,000(数平均分子量5,000)の基本重合体を得ようとする場合、得られる重合体のモル数は0.02であるから、メルカブトカルボン酸として分子量106.12のメルカブトプロピオン酸を使用するなら、使用量は2.12g(0.02モル)が好ましい。基本重合体の好ましい重量平均分子量は、1,000~30,000である。同様に、水酸基法で使用する水酸基を有するメルカブト化合物としては、メルカブトエタノール、メルカブトブタノール、ブタンジオールモノメルカブト酢酸エステル等が挙げられ、上記と同様な計算方法により必要量が求められ、使用される。

【0017】マクロモノマーの製造に際して、アルキレンオキサイド鎖を有する(メタ)アクリレートのみを使用することもできるが、好ましくはアルキレンオキサイド鎖を有する(メタ)アクリレートと共に重合可能な不飽和单量体を併用するのが好ましく、併用割合としては、前者が40~90重量% (より好ましくは50~90重量%)、後者が10~60重量% (より好ましくは10~50重量%) とすることが好ましい。

【0018】(2) 水溶性重合体について

本発明のセメント用分散剤は水溶性重合体からなるものであり、マクロモノマーを構成单量体とする重合体に水溶性を持たせセメント分散性に優れたものにするためには、マクロモノマー自体に水溶性を持たせることでも対応できるが、マクロモノマーに水溶性单量体を共重合するのが好ましく、水溶性单量体とは、構造式中にカルボキシル基およびその塩、リン酸基、水酸基、アミノ基等を有することにより水溶性となっているものであって、マクロモノマーと重合し得る二重結合(ビニル基)を有する化合物で、具体的には、好ましい单量体として不飽和カルボン酸またはその塩、不飽和スルホン酸またはその塩等が挙げられる。この不飽和カルボン酸のより具体的な例としては、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、フマル酸等が挙げられる。これらのうち、(メタ)アクリル酸又はそのアルカリ金属塩が好ましく、これらは1種を単独又は2種以上を併用することができる。また、不飽和スルホン酸としては、2-アクリルアミド2-メチルプロパンスルホン酸、2-メタクリルアミド-2-メチルプロピルスルホン酸、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸、スルホアルキルアクリレート、スルホアルキルメタクリレート、アリルスルホン酸、メタリルスルホン酸、3-メタクリルアミド-2-ヒドロキシプロピルスルホン酸、スルホン酸アクリレート及びこれらのアルカリ金属塩等が挙げられ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。これらのうち、不飽和アミドスルホン酸又はそのアルカリ金属塩が好ましく、更に、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸(塩)が特に好ましい。

【0019】マクロモノマーを重合する際に、必要に応じて、その他のラジカル重合性单量体を共重合させることができる。この单量体として、例えば、アルキル(メタ)アクリレート、芳香族ビニル单量体、(メタ)アリルエステル等が挙げられる。具体的には、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、バーフロロアルキルエチル(メタ)アクリレート、バーフロロアルキル(メタ)アクリレート、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、アルキレングリコール(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリレート

や、スチレン、メチルスチレン、 α -メチルスチレン等の芳香族单量体、酢酸ビニル等が挙げられる。これらの1種又は2種以上を用いることができる。

【0020】(3) 重合方法及び重合体について

重合方法としては、有機溶剤中や水中でのラジカル重合が好ましく、重合温度としては50~140°Cが好ましく、また重合溶剤としては酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルイソブチルケトン、トルエン又はキシレン、イソブロピルアルコール、水等が好ましく使用できる。重合開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリル、アゾビスシクロヘキサンカーボニトリル、ベンゾイルバーオキサイド、トルオイルバーオキサイド、ブチルバーオキシビラート、過硫酸塩及びブチルバーオキシオクタネート等が挙げられ、その好ましい使用量は单量体100重量部当たり0.1~7重量部(以下部と略す)である。

【0021】本発明における重合体において、マクロモノマー、水溶性单量体と他のラジカル重合性单量体を、この重合体全体に対して、マクロモノマー30~98重量% (より好ましくは60~95重量%)、水溶性重合体2~60重量% (より好ましくは5~40重量%)、他のラジカル重合性单量体0~30重量% (より好ましくは0~15重量%)となる様に使用することができる。マクロモノマーの重合割合がこの範囲外であると、スランプフローの経時変化が大きくなりやすくなる。また、水溶性单量体の重合割合がこの範囲外であると、分散性が悪くなりスランプフローが低下する傾向がある。更に、他のラジカル重合性单量体の重合割合がこの範囲外であると、本発明の効果が発現されにくくなってしまう。

【0022】本発明における重合体の重量平均分子量としては、1,000~500,000が好ましく、より好ましくは4,000~30,000、更に好ましくは5,000~15,000である。重量平均分子量が1,000未満では、セメントに対する分散効果が得られにくくなる。一方、重量平均分子量が500,000を超える場合には、重合体の粘度が高くなりすぎるため製造時及び使用時における取扱い性が低下するので好ましくない。尚、この重量平均分子量は、水系ゲルバーミエーションクロマトグラフィーによるポリエチレンオキサイド換算の分子量である。また、本発明における重合体からなるセメント分散剤を配合したセメントモルタルは、以下の実施例で行った試験方法により測定された直後のスランプフロー値が1.5以上、好ましくは1.6以上、更に好ましくは1.8以上、通常2.5以下とすることができます。2時間後のスランプフロー値が1.0以上、好ましくは1.2以上、更に好ましくは1.4以上、特に1.5以上、通常2.0以下とすることができます。またこの両者の差が4以下、好ましくは3以下、更に好ましくは2.5以下とすることができます。

【0023】(4)セメント用分散剤の使用方法について

本発明のセメント用分散剤は、各種ポルトランドセメント、フライアッシュセメント、各種混合セメント、特殊セメントなどの水硬性セメントを使用するセメント配合物に添加して用いられる。この分散剤は、水溶液状としてセメント配合物に添加されることが好ましいが、粉末状あるいは粒状として添加してもよく、またセメント配合物の練り混ぜ後に添加することも可能である。また、粉末状あるいは粒状で添加する場合には、あらかじめセメントと、あるいは骨材などのセメント配合物成分とブレミックスした後に練り混ぜることもできる。

【0024】本発明のセメント用分散剤の添加量は、セメント配合物中のセメントに対して、固形分換算として0.005～2.5重量%とすることが好ましく、0.05～1.5重量%とすることがより好ましい。添加量が上記範囲未満ではスランプフロー性能が不十分となる場合がある。一方、上記範囲を超えて添加しても、その効果が飽和する傾向にあるため経済的ではなく、また凝結遅延や連行空気量過多などの問題が生じる恐れがある。なお、本セメント用分散剤は単独で用いてもよいし、従来公知の減水剤又は流動化剤などのセメント用分散剤と併用してもよい。

【0025】(5)作用

本発明のセメント用分散剤は、側鎖としてアルキレンオキサイド鎖を備えるマクロモノマー、好ましくは不飽和カルボン酸等のような水溶性単量体とを共重合させて得られた重合体を用いている。その重合体の構造は、グラフト鎖に更にグラフト鎖を有するような二重グラフト構造であり、しかも、このグラフト部にはアルキレンオキサイド鎖のノニオン部が形成されている。更に、主鎖部分にはアニオンのような極性部も形成される。従って、本発明のセメント用分散剤は、アルキレンオキサイド鎖のノニオン部が占める領域が極めて大きいので、セメント粒子への水の侵入を大きく妨害するものと考えられる。そのため、本発明のセメント用分散剤は、極めて優れたスランプフロー性能を示し、十分なセメントの流动性が得られ、その維持を可能とする。

【0026】

【実施例】以下、試験例1～9、実施例1～14及び比較例1～6により、本発明を更に具体的に説明する。

【試験例1～9】本試験例は、各種マクロモノマーの製造に関するものである。

(試験例1) トルエン100部及び3-メルカブトプロ

ピオン酸1.8部の混合液を窒素気流下で90°Cに加熱し攪拌下に、この液中に ω -メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート(エチレンオキサイドの平均重合度9)60部、エチルアクリレート(EA)40部、及びアゾビスイソブチロニトリル1部を4時間かけて滴下した。更に2時間加熱することにより、片末端にカルボキシル基を有する基本重合体のトルエン溶液を得た(表1参照)。得られた溶液に、グリジルメタクリレート2.65部、テトラブチルアンモニウムプロマイド0.9部、ハイドロキノンモノメチルエーテル0.05部をトルエン10部で希釈した溶液を滴下して、空気バブル下にて110°Cで3時間加熱した。その後、スプレードライヤーで溶剤を除去して、固形状のマクロモノマー9.8部を得た。その重量平均分子量は6,000であった(表1参照)。尚、重量平均分子量(MW)は、水系ゲルバーミエーションクロマトグラフィーによるポリエチレンオキサイド換算の分子量である。

【0027】(試験例2) 本試験例においては、 ω -メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート80部及びエチルアクリレート(EA)20部とすること以外は、試験例1と同様にして、マクロモノマー(MW:3,000)を製造した(表1参照)。

【0028】(試験例3) 水100部及び3-メルカブトプロピオン酸1.8部の混合液を窒素気流下で95°Cに加熱し攪拌下に、この液中に ω -メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート(エチレンオキサイドの平均重合度2.3)80部、ヒドロキシエチルアクリレート(HEA)20部、及びアゾビスイソブチロニトリル0.9部を4時間かけて滴下した。更に2時間加熱することにより、片末端にカルボキシル基を有するポリマーの水溶液を得た(表1参照)。得られた溶液に、クロルメチルスチレン2.65部、テトラブチルアンモニウムプロマイド0.9部、ハイドロキノンモノメチルエーテル0.05部を滴下して、空気バブル下にて110°Cで3時間加熱してマクロモノマーを得た。得られたマクロモノマーの重量平均分子量は10,000であった(表1参照)。

【0029】(試験例4～9) 本各試験例は、表1に示す各単量体を所定重量比で配合して、試験例3と同様にして、マクロモノマーを得た。この各マクロモノマーの重量平均分子量を測定し、この結果を表1に併記した。尚、表1に示す「AMD」はアクリルアミドを表す。

【0030】

【表1】

表1

	アルキレンオキサイド鎖を有する アクリレート又はメタクリレート中の アルキレンオキサイド鎖組成	不饱和 单量体	重量比	重量平均 分子量 MW
試験例1	エチレンオキサイド9mol付加	EA	60 40	6000
試験例2	エチレンオキサイド9mol付加	EA	80 20	3000
試験例3	エチレンオキサイド23mol付加	HEA	80 20	10000
試験例4	エチレンオキサイド30mol付加	HEA	80 20	10000
試験例5	エチレンオキサイド30mol付加	EA	80 20	8000
	エチレンオキサイド40mol付加50%+			
試験例6	エチレンオキサイド23mol付加50%	EA	80 20	8000
	エチレンオキサイド90mol付加50%+			
試験例7	エチレンオキサイド23mol付加50%	EA	80 20	8000
試験例8	エチレンオキサイド23mol付加	AMD	80 20	8000
試験例9	エチレンオキサイド23mol付加	EA	60 40	8000

【0031】[実施例1~14] 本実施例は、セメント用分散剤の調製及びその性能評価に関するものである。

【0032】(実施例1) IPA 100部及び試験例1のマクロモノマー83部の混合液を窒素気流下で90°Cに加熱し攪拌下に、アクリル酸(AA)17部及びアゾビスイソブチロニトリル2部を4時間かけて滴下した。更に1時間加熱した後、IPAを減圧除去し、水で置換し、水酸化ナトリウムでpH 8.0として重合体(MW: 7,000)を得た(表2参照)。

【0033】(実施例2~4) 本各実施例は、表2に示す各单量体を所定重量比で配合して、実施例1と同様にして、各重合体を製造した。これらの重合体の重量平均分子量を測定し、その結果を表2に併記した。尚、表2に示す「MAA」はメタクリル酸、「ATBS」(東亞合成株式会社製)は2-アクリルアミド2-メチルプロ*

*パンスルホン酸を表す。尚、「ATBS」は、東亞合成株式会社の登録商標である。

【0034】(実施例5) 水60部、IPA 40部及び試験例3のマクロモノマー76部の混合液を窒素気流下で90°Cに加熱し攪拌下に、アクリル酸(AA)24部及びアゾビスイソブチロニトリル2部を4時間かけて滴下した。更に1時間加熱した後、IPAを減圧除去し、水酸化ナトリウムでpH 8.0として重合体(MW: 12,000)を得た。

【0035】(実施例6~14) 本各実施例では、表2に示す各单量体を所定重量比で配合して、実施例5と同様にして、各重合体を製造した。これらの重合体の重量平均分子量を測定し、その結果を表2に併記した。

【0036】

【表2】

表2

	マクロ モノマー	水溶性单量体 および その他单量体	重量平均 分子量 (GPC)	重量比	直後 フロー (cm)	2時間後 フロー (cm)	両フロー 値の差	
実施例1	試験例1	AA	7000	83	17	15.6	14.4	1.1
実施例2	試験例2	AA	5000	83	17	16.2	15.3	0.9
実施例3	試験例4	MAA	11000	76	24	16.7	13.9	2.8
実施例4	試験例5	ATBS	8000	95	5	16.3	13.1	3.2
実施例5	試験例3	AA	12000	76	24	15.5	14.8	0.7
実施例6	試験例3	MAA	12000	72	28	17.1	15.2	1.9
実施例7	試験例4	AA+ATBS	11000	76 12+12	16.4	14.2	2.0	
実施例8	試験例5	AA	8000	77	23	18.7	17.6	1.2
実施例9	試験例6	AA	8000	80	20	19.5	17.6	1.9
実施例10	試験例7	AA	8000	85	15	19.1	18.7	2.4
実施例11	試験例7	MAA	10000	70	30	19.0	17.3	1.7
実施例12	試験例8	AA	8000	77	23	19.7	17.9	1.8
実施例13	試験例9	AA+AMD	9000	72 23+5	15.6	13.8	1.7	
実施例14	試験例1	AA+HEA	8000	80 6+15	16.8	13.9	1.8	

【0037】[比較例1~6]

(比較例1) 水60部、IPA 60部及びメトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート(エチレンオキサイドの平均重合度9)62部の混合液を窒素気流下で90°Cに加熱し攪拌下に、アクリル酸(AA)38部及びアゾビスイソブチロニトリル2部を4時間かけて滴下した。更に1時間加熱した後、IPAを減圧除去し、水酸化ナトリウムでpH 8.0として重合体を得た。この

重量平均分子量を測定し、その結果を表3に併記した。

【0038】(比較例2~6) 本比較例では、表3に示す各单量体を所定割合で配合し、比較例1と同様に重合させて重合体を得た。これらの重量平均分子量を測定し、その結果を表3に併記した。

【表3】

40

表 3

	単量体 1	単量体 2	単量体 3	組成比(重量%)			重量平均 分子量	直後 フロー	2時間後
				1	2	3			
比較例1	エチレンオキサイド9mol 付加メタクリレート		AA	62	38	9000	10.9	測定不可	
比較例2	エチレンオキサイド9mol 付加メタクリレート	EA	AA	50	5	45	6000	11.8	測定不可
比較例3	エチレンオキサイド23mol 付加メタクリレート		AA	44	58	11000	10.2	測定不可	
比較例4	エチレンオキサイド23mol 付加メタクリレート	EA	AA	49	5	46	12000	11.0	測定不可
比較例5	エチレンオキサイド30mol 付加メタクリレート		MAA	61	39	10000	12.4	測定不可	
比較例6	エチレンオキサイド30mol 付加メタクリレート		AA	80		20	10000	13.4	測定不可

【0040】[性能評価] 上記各実施例1～14及び比較例1～6で調整された重合体からなるセメント用分散剤について、以下に示す方法によりモルタルフロー性能を測定した。上記の各分散剤水溶液を用いて、下記の配合比率でセメントモルタルを調製した。なお、「セメント」としては住友大阪セメント製普通ポルトランドセメントを、「砂」としてはセメント試験用豊浦標準砂を用いた。このセメントモルタルの水/セメント比は0.5である。具体的な操作方法としては、セメントと砂とをまず予備混合し、これをカップに移して攪拌しながら、水で希釈した各分散剤水溶液を添加した。この添加終了直後及び添加終了から2時間後に、JIS R5201のフロー試験に準じてスランプフロー値を測定した。その結果を表2及び表3に示した。尚、添加終了直後と2時間後のフロー値の差を表2に併記した。

[配合比率(固体分比)] :

セメント:100部、砂:200部、水:50部、分散剤:0.2部

【0041】[実施例及び比較例の効果] 比較例1～6の分散剤では、いずれも、アルキレンオキサイド鎖のノニオン基部分及びカルボキシル基というアニオン基を備えるものの、2種又は3種の単量体の単なる共重合体が成分であるため、直後のスランプフローが14以下であり、2時間後のスランプフローは、良好なスラリーができなかつたので測定できなかつた。特に、比較例1～4では、直後のスランプフロー値が12以下と更に小さか

った。一方、本実施例1～14の分散剤では、その成分がマクロモノマーを使用した重合体であるので、2重枝分かれ構造を示す。この実施例1～14の分散剤では、直後のスランプフロー値が15.5～19.7という大きな値を示した。また、2時間後のスランプフロー値も13.1～17.6という極めて大きな値を示し、その両値の差は0.7～3.2と極めて小さい。特に、実施例1～2、5～9、11～14においては、その差は2.0以下と極めて小さく、経時変化が少ないと示している。以上より、本実施例1～14の分散剤においては、流動性に優れるとともに、その流動状態の維持性に極めて優れることができると判断される。特に、エチレンオキサイドの付加モル数が多いマクロモノマー(試験例6～8、特に試験例7～8)を使用している実施例8～12においては、直後スランプフロー値が18.7～19.7、2時間後スランプフロー値が17.5～17.9と極めて大きな値を示している。なお、本発明においては、前記具体的な実施例に示すものに限られず、目的、用途に応じて本発明の範囲内で種々条件を変更して分散性能の優れた分散剤を得ることができる。

【0042】

【発明の効果】本発明のセメント用分散剤は、スランプフロー性能に大変優れるので、十分なセメントの流動性が得られるとともに、その流動状態の維持も可能となる大変有用なものである。

フロントページの続き

(72)発明者 児島 史郎

名古屋市港区船見町1番地の1 東亞合成
株式会社名古屋総合研究所内

(72)発明者 竹田 健

名古屋市港区船見町1番地の1 東亞合成
株式会社名古屋総合研究所内

(72)発明者 阿津地 稔

名古屋市港区船見町1番地の1 東亞合成
株式会社名古屋総合研究所内

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-247706

(43)Date of publication of application : 12.09.2000

(51)Int.Cl.

C04B 24/26
// C08F290/06
C04B103:40

(21)Application number : 11-371019

(71)Applicant : TOAGOSEI CO LTD

(22)Date of filing : 27.12.1999

(72)Inventor : AOYAMA MASAHIRO

MORI YOSHIO

KOJIMA SHIRO

TAKEDA TAKESHI

ATSUJI MINORU

(30)Priority

Priority number : 10374193 Priority date : 28.12.1998 Priority country : JP

(54) CEMENT DISPERSING AGENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To impart sufficient fluidity to cement by adding to cement a water soluble polymer having a high molecular monomer unit as an essential structural monomer unit which has a (meth)acrylate having an alkylene oxide chain as an essential structural monomer unit and has a radically polymerizable group on one end of its main chain.

SOLUTION: This water soluble dispersing agent having 5,000-15,000 weight average molecular weight is obtained by copolymerizing a polyalkylene glycol mono(meth)acrylate or an alkoxyalkylene glycol mono(meth)acrylate each having a 2-3C alkylene oxide chain having 8-50 polymerization degree with a water soluble monomer such as (meth)acrylic acid (or its alkali metal salt) and 2-acrylamide 2-methylpropanesulfonic acid (or its salt). The dispersing agent is added in a content of 0.05-1.5 wt.% in terms of solid content to cement in a cement composition.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the dispersant for cement whose maintenance of the flow state is also attained while excelling in a slump flow performance, therefore acquiring the fluidity of sufficient cement in detail about the dispersant for cement.

[0002]

[Description of the Prior Art] By the hydration reaction of cement etc., if cement compounds, such as mortar and concrete, are blended, they will cause condensation, they lose the fluidity, and pose a problem in respect of workability. Therefore, it is required that add a dispersant and a fluidity is acquired and that it should be maintained fixed time.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, the dispersant for cement which consists of a copolymer which is made to carry out copolymerization of the water-soluble vinyl monomer of the monomer and alpha which have Nonion machines, such as polyalkylene glycol monochrome (meta) acrylate, beta-ethylene nature unsaturated carboxylic acid (salt), and/or an unsaturation sulfonic acid (salt), and is obtained is known (JP,59-18338,B, JP,5-11057,B, JP,6-104585,B, etc.). However, sufficient fluidity is not acquired and these dispersants of the maintenance are insufficient.

[0004] The purpose of this invention also has maintenance of the flow state in offering the dispersant for cement which becomes possible while excelling in a slump flow performance, therefore acquiring the fluidity of sufficient cement.

[0005]

[Means for Solving the Problem] By using the polymer of the new structure where it is obtained using the amount monomer of macromolecules (it is generally called a macro monomer and this specification is also used together below), and has a graft chain further to a graft chain, the fluidity of sufficient cement was acquired, this invention persons found out the bird clapper as the maintenance is also possible, and they completed this invention.

[0006] The dispersant for cement of this invention is characterized by the bird clapper from the water-soluble polymer which makes the amount monomer of macromolecules which consists of a polymer which makes the acrylate or methacrylate which has an alkylene oxide chain an indispensable composition monomer, and has a radical polymerization nature machine at the piece end of a principal chain an indispensable composition monomer.

[0007]

[Embodiments of the Invention] Hereafter, this invention is explained in detail.

(1) The macro monomer in this invention about a macro monomer The frame is a polymer (it may be hereafter called a basic polymer). This basic polymer makes the acrylate or methacrylate (both are combined below and it is called the acrylate (meta)) which has an alkylene oxide chain an indispensable composition monomer. it is -- Making into a composition monomer the monomer concerned and the unsaturation monomer which can be copolymerized by request, the form is the polymer of the letter of

branching, and has a radical polymerization nature machine at the piece end of a polymer principal chain.

[0008] As acrylate which has the above-mentioned alkylene oxide chain (meta), polyalkylene glycol (meta) acrylate, alkoxy polyalkylene glycol monochrome (meta) acrylate, etc. can be mentioned. The piece end of a polyalkylene oxide is the compound by which another end was acrylate(meta)-ized with the hydroxyl group, more specifically, polyethylene-glycol monochrome (meta) acrylate, polypropylene-glycol monochrome (meta) acrylate, etc. are mentioned, and these one sort or two sorts or more can be used for polyalkylene glycol monochrome (meta) acrylate in this invention.

[0009] As alkoxy polyalkylene glycol monochrome (meta) acrylate, omega-methoxy polyethylene-glycol monochrome (meta) acrylate, omega-ethoxy polyethylene-glycol monochrome (meta) acrylate, omega-butoxy polypropylene-glycol monochrome (meta) acrylate, omega-benzyloxy polyethylene-glycol (meta) acrylate, omega-methoxy polyethylene-glycol polypropylene-glycol monochrome (meta) acrylate, omega-METOKISHIPORI tetramethylene-glycol polyethylene-glycol monochrome (meta) acrylate, etc. are mentioned. These can also use one sort or two sorts or more. As the above-mentioned alkoxy group, a methoxy machine is desirable.

[0010] the polymerization degree of the alkylene oxide which constitutes the alkylene oxide chain in the acrylate which has the above-mentioned alkylene oxide chain (meta) is 2-100 -- desirable -- further -- desirable -- 5-80 -- it is the thing of 8-50 especially preferably It is hard to discover slump flow performance with the polymerization degree of this alkylene oxide sufficient by 1, and, as for the basic polymer and further which will be obtained if 100 is exceeded, the handling nature of a macro monomer falls. Moreover, 2 or 3 is desirable especially desirable, and the carbon number of the alkylene in these alkylene oxide chains is 2.

[0011] As an unsaturation monomer which has the above-mentioned alkylene oxide chain (meta) and in which acrylate and copolymerization are possible, a unsaturated carboxylic acid, an unsaturation dicarboxylic acid, an acrylamide (meta), alkyl (meta) acrylate, an aromatic vinyl monomer, etc. are mentioned. More specifically An acrylic acid (meta), a maleic acid, a crotonic acid, the Ascot acid, Unsaturation acids, such as a citraconic acid, an acrylamide (meta), methyl (meta) acrylate, Ethyl (meta) acrylate, butyl (meta) acrylate, octyl (meta) acrylate, Cyclohexyl (meta) acrylate, isobornyl (meta) acrylate, Aromatic monomers, such as acrylate (meta), such as stearyl (meta) acrylate, perphloro alkyl ethyl (meta) acrylate, and perphloro alkyl (meta) acrylate, and styrene, a methyl styrene, an alpha methyl styrene, etc. are mentioned. These can use together and use one sort or two sorts or more. Unsaturation monomers desirable [among these] are alkyl (meta) acrylate, hydroxy (meta) acrylate, and an acrylamide.

[0012] The following processes are mentioned as a process well-known [the manufacture method of a macro monomer], and typical. A primary method is the method (henceforth a carboxyl group method) of carrying out the addition reaction of the unsaturation monomer which has the unsaturation monomer which obtains the basic polymer which has a carboxyl group at the piece end by carrying out radical copolymerization of the acrylate or ** (meta) acrylate which has the above-mentioned alkylene oxide chain (meta), and the unsaturation monomer which can be copolymerized, and has an epoxy group in this basic polymer under existence of the carboxylic acid which has a sulphydryl group, and an aziridinyl machine. The second method is the method (henceforth the desalting method) of changing it into the state of an alkali salt and carrying out the addition reaction of the unsaturation monomer which has alkyl halides, such as a crawl methyl styrene, after obtaining the basic polymer which has a carboxyl group at the piece end by carrying out the radical polymerization of the above-mentioned monomer under existence of the carboxylic acid which has a sulphydryl group. The third method is the method (henceforth a hydroxyl-group method) of carrying out the addition reaction of the unsaturation monomer which has an isocyanate machine, or the maleic anhydride, after obtaining the basic polymer which has a hydroxyl group at the piece end by carrying out the radical polymerization of the above-mentioned monomer under existence of the mercapto compound which has a hydroxyl group.

[0013] Usually, although a basic polymer is obtained according to the radical polymerization in the inside of the organic solvent and a drainage system solvent, as polymerization temperature in that case,

its 50-140 degrees C are desirable, and ethyl acetate, butyl acetate, a methyl isobutyl ketone, toluene, isopropyl alcohol (IPA), water, or its xylene is desirable as a polymerization solvent. As a polymerization initiator, an azobisisobutyronitril, azobis dimethylvaleronitrile, azobis cyclohexane carbo nitril, benzoyl peroxide, tall-oil peroxide, butylperoxy pivalate, butylperoxy OKUTANETO, etc. are mentioned, and the desirable amount used is per [0.1] monomer 100 weight section - 3 weight sections.

[0014] As an unsaturation monomer which has the epoxy group used by the carboxyl group method, glycidyl acrylate, glycidyl methacrylate, 3, and 4-epoxycyclohexyl methylmethacrylate etc. is mentioned. the carboxyl group by which the amount of the unsaturation monomer used which has an epoxy group was introduced into the piece end of a basic polymer -- receiving -- etc. -- it is more than the equivalent and a 1.0 to 1.5 time mol is specifically desirable to a cull BOSHIKIRU machine In order to promote a reaction on the occasion of the addition reaction of the carboxyl group of a basic polymer, and an epoxy group, it is desirable to carry out proper quantity addition, using the fourth class phosphonium salt, such as quarternary ammonium salt, such as the third class amines, such as a triethylamine and tripropylamine, a tetraethylammonium star's picture, a tetrabutylammonium star's picture, and triethyl benzyl ammoniumchloride, and tetrabutyl phosphonium salt, etc. as a catalyst. As for a reaction, it is desirable to carry out in the inactive organic solvent to an epoxy group, and it can be performed in the organic-solvent solution of the basic polymer usually obtained by solution polymerization. As reaction temperature, 50-140 degrees C is desirable.

[0015] alpha-crawl methyl styrene etc. is mentioned as an unsaturation monomer which has the alkyl-halide machine used by the desalting method. the carboxyl group by which the amount of the unsaturation monomer used which has an alkyl-halide machine was introduced into the piece end of a basic polymer -- receiving -- etc. -- it is more than the equivalent and a 1.0 to 1.5 time mol is specifically desirable to a cull BOSHIKIRU machine As for a reaction, it is desirable to carry out in an inactive solvent to an alkyl-halide machine, and it can be performed in the solution of the basic polymer usually obtained by solution polymerization. As reaction temperature, 50-140 degrees C is desirable.

[0016] As a mercapto carboxylic acid used by the carboxyl group method and the desalting method, a mercaptoacetic acid, mercaptopropionic acid, mercapto butanoic acid, a thiomalic acid, etc. are mentioned. A mercapto carboxylic acid acts as a chain transfer agent in polymerization reaction, and is combined with the piece end of a basic polymer. Therefore, the desirable amount of the mercapto carboxylic acid used is an amount used as mols [polymer / basic / which is obtained], and is specifically basic polymer:mercapto carboxylic-acid (mole ratio) =1: (0.8-1.3). The number of mols of the basic polymer obtained becomes settled with the weight of the monomer with which a polymerization is presented, and the weight average molecular weight of this polymer. For example, since the number of mols of the polymer obtained is 0.02 when it is going to obtain the basic polymer of weight average molecular weight 7,000 (number average molecular weight 5,000) using 100g of monomers, the oak and the amount used which use the mercaptopropionic acid of molecular weight 106.12 as a mercapto carboxylic acid have desirable 2.12g (0.02 mols). The desirable weight average molecular weight of a basic polymer is 1,000-30,000. As a mercapto compound which similarly has the hydroxyl group used by the hydroxyl-group method, a mercaptoethanol, a mercapto butanol, butanediol monochrome mercaptoacetic-acid ester, etc. are mentioned, and an initial complement is calculated by the same calculation method as the above, and it is used.

[0017] using together the unsaturation monomer which has an alkylene oxide chain preferably (meta) and in which acrylate and copolymerization are possible, although only the acrylate which has an alkylene oxide chain (meta) can also be used on the occasion of manufacture of a macro monomer -- desirable -- combined use -- if it carries out comparatively, it is desirable that the former carries out and the latter ****s to 10 - 60 % of the weight (preferably 10 - 50 % of the weight) 40 to 90% of the weight (preferably 50 - 90 % of the weight)

[0018] (2) Although giving water solubility to the macro monomer itself can also respond in order to make it what the dispersant for cement of this invention consists of a water-soluble polymer about a water-soluble polymer, gave water solubility to the polymer which makes a macro monomer a

composition monomer, and was excellent in cement dispersibility. It is desirable to copolymerize a water-soluble monomer in a macro monomer, with a water-soluble monomer. With the compound which has the double bond (vinyl group) which it is water-soluble and can carry out a polymerization to a macro monomer by having a carboxyl group and its salt, a phosphoric-acid machine, a hydroxyl group, an amino group, etc. in a structure expression. Specifically, a unsaturated carboxylic acid or its salt, an unsaturation sulfonic acid, or its salt is mentioned as a desirable monomer. As a more concrete example of this unsaturated carboxylic acid, an acrylic acid (meta), a maleic acid, a fumaric acid, etc. are mentioned. Among these, an acrylic acid (meta) or its alkali-metal salt is more desirable, and these are independent in one sort, or two or more sorts can be used together. Moreover, as an unsaturation sulfonic acid, 2-acrylamide isobutane sulfonic acid, a 2-methacrylamide-2-methylpropyl sulfonic acid, a styrene sulfonic acid, a vinyl sulfonic acid, sulfoalkyl acrylate, sulfoalkyl methacrylate, an allyl-compound sulfonic acid, a metallyl sulfonic acid, a 3-methacrylamide-2-hydroxypropyl sulfonic acid, sulfonic-acid acrylate, those alkali-metal salts, etc. are mentioned, and these one sort or two sorts or more can be used. An unsaturation amide sulfonic acid or its alkali-metal salt is desirable, and especially 2-acrylamide isobutane sulfonic acid (salt) is [among these] still more desirable.

[0019] In case the polymerization of the macro monomer is carried out, copolymerization of the other radical polymerization nature monomers can be carried out if needed. As this monomer, for example, alkyl (meta) acrylate, an aromatic vinyl monomer, allyl-compound (meta) ester, etc. are mentioned. Specifically Methyl (meta) acrylate, ethyl (meta) acrylate, Butyl (meta) acrylate, octyl (meta) acrylate, cyclohexyl (meta) acrylate, Isobornyl (meta) acrylate, stearyl (meta) acrylate, Perphloro alkyl ethyl (meta) acrylate, perphloro alkyl (meta) acrylate, Aromatic monomers, such as acrylate (meta), such as hydroxyalkyl (meta) acrylate and alkylene glycol (meta) acrylate, and styrene, a methyl styrene, an alpha methyl styrene, vinyl acetate, etc. are mentioned. These one sort or two sorts or more can be used.

[0020] (3) As a polymerization method, the inside of the organic solvent and an underwater radical polymerization are desirable about a polymerization method and a polymer, and 50-140 degrees C is desirable as polymerization temperature, and ethyl acetate, butyl acetate, a methyl isobutyl ketone, toluene or a xylene, isopropyl alcohol, water, etc. can use it preferably as a polymerization solvent. As a polymerization initiator, an azobisisobutyronitril, azobis dimethylvaleronitrile, azobis cyclohexane carbo nitril, benzoyl peroxide, tall-oil peroxide, butylperoxy pivalate, a persulfate, butylperoxy OKUTANETO, etc. are mentioned, and the desirable amount used is per [0.1] monomer 100 weight section - 7 weight sections (it abbreviates to the section below).

[0021] In the polymer in this invention, it is desirable to use a macro monomer, and a water-soluble monomer and other radical polymerization nature monomers to this whole polymer, so that it may become 30 - 98 % of the weight (preferably 60 - 95 % of the weight) of macro monomers, 2 - 60 % of the weight (preferably 5 - 40 % of the weight) of water-soluble polymers, and 0 - 30 % of the weight (preferably 0 - 15 % of the weight) of other radical polymerization nature monomers. the polymerization rate of a macro monomer -- this -- aging of a slump flow becomes easy to become large as out of range. Moreover, dispersibility becomes it bad that it is out of range, and this inclination for a slump flow to fall has the polymerization rate of a water-soluble monomer. furthermore, the polymerization rate of other radical polymerization nature monomers -- this -- the effect of this invention will become is hard to be discovered as out of range

[0022] as the weight average molecular weight of the polymer in this invention -- 1,000-500,000 -- desirable -- more -- desirable -- 4,000-30,000 -- it is 5,000-15,000 still more preferably A dispersion effect [as opposed to cement in weight average molecular weight] becomes is hard to be obtained less than by 1,000. On the other hand, since the viscosity of a polymer becomes high too much and the handling nature at the time of manufacture and use falls when weight average molecular weight exceeds 500,000, it is not desirable. In addition, this weight average molecular weight is the molecular weight of the polyethylene-oxide conversion by the drainage system gel permeation chromatography. Moreover, a slump flow value immediately after being measured by the test method performed in the following examples can usually make preferably 25 or less cement mortar which blended the cement dispersing agent which consists of a polymer in this invention 18 or more still more preferably 16 or more 15 or

more. The slump flow value of 2 hours after can take usually or less for 20 15 or more 14 or more still more preferably especially 12 or more preferably ten or more. Moreover, these both difference can take still more preferably or less for 2.5 three or less preferably four or less.

[0023] (4) The dispersant for cement of this invention is added and used for the cement compound which uses hydraulic cements, such as various Portland cement, fly ash cement, various blended cement, and special cement, about the operation of the dispersant for cement. Although it is desirable to be added by the cement compound as the shape of solution as for this dispersant, it is also possible to add as powdered or granular and to add after ***** of a cement compound. Moreover, it is powdered or granular, and when adding, it can also knead, after carrying out a premix to cement or cement compound components, such as the aggregate, beforehand.

[0024] As for the addition of the dispersant for cement of this invention, it is desirable to consider as 0.005 - 2.5 % of the weight as solid-content conversion to the cement in a cement compound, and it is more desirable to consider as 0.05 - 1.5 % of the weight. An addition may become inadequate [under the above-mentioned range / a slump flow performance]. On the other hand, even if it adds exceeding the above-mentioned range, since it is in the inclination for the effect to be saturated, it is not economical, and there is a possibility that problems, such as condensation delay and excess of the amount of entrained airs, may arise. In addition, the dispersant for these cement may be used independently and may be conventionally used together with dispersants for cement, such as a well-known water reducing agent or a plasticizer.

[0025] (5) The macro monomer equipped with an alkylene oxide chain as a side chain and the polymer which was made to carry out copolymerization of the desirable water-soluble monomers, such as a unsaturated carboxylic acid, and was obtained are used for the dispersant for cement of an operation this invention. The structure of the polymer is the double graft structure where it has a graft chain further to a graft chain, and, moreover, the Nonion section of an alkylene oxide chain is formed in this graft section. Furthermore, the polar section like an anion is also formed in a principal chain portion. Therefore, since the field which the Nonion section of an alkylene oxide chain occupies is very large, the dispersant for cement of this invention is considered to block the water entry to a cementicle child greatly. Therefore, the slump flow performance in which it excelled extremely is shown, the fluidity of sufficient cement is acquired, and the dispersant for cement of this invention enables the maintenance.

[0026]

[Example] Hereafter, the examples 1-9 of an examination, examples 1-14, and the examples 1-6 of comparison explain this invention still more concretely.

The example of the [examples 1-9 of examination] exam is related with manufacture of various macroscopic monomers.

(Example 1 of an examination) The mixed liquor of the toluene 100 section and the 3-mercaptopropionic acid 1.8 section was heated at 90 degrees C under the nitrogen air current, and it was dropped at the bottom of churning into this liquid, having applied [the omega-methoxy polyethylene-glycol-monomethacrylate (average degree of polymerization 9 of ethyleneoxide) 60 section, the ethyl acrylate (EA)40 section, and / azobisisobutyronitril 1] them for 4 hours. By heating for further 2 hours, the toluene solution of the basic polymer which has a carboxyl group at the piece end was obtained (refer to Table 1). The solution which diluted the glycidyl methacrylate 2.65 section, the tetrabutylammonium star's picture 0.9 section, and the hydroquinone monomethyl ether 0.05 section with the toluene 10 section was dropped at the obtained solution, and it heated at 110 degrees C under the air bubble for 3 hours. Then, the solvent was removed by the spray dryer and solid-like the macro monomer 98 section was obtained. The weight average molecular weight was 6,000 (refer to Table 1). In addition, weight average molecular weight (MW) is the molecular weight of the polyethylene-oxide conversion by the drainage system gel permeation chromatography.

[0027] (Example 2 of an examination) In the example of an exam, the macro monomer (MW;3,000) was manufactured like the example 1 of an examination except considering as the omega-methoxy polyethylene-glycol-monomethacrylate 80 section and the ethyl acrylate (EA)20 section (refer to Table 1).

[0028] (Example 3 of an examination) The mixed liquor of the water 100 section and the 3-mercaptopropionic acid 1.8 section was heated at 95 degrees C under the nitrogen air current, and it was dropped at the bottom of churning into this liquid, having applied [the omega-methoxy polyethylene-glycol-monomethacrylate (average degree of polymerization 23 of ethyleneoxide) 80 section, the hydroxyethyl acrylate (HEA) 20 section, and / azobisisobutyronitril 0.9] them for 4 hours. By heating for further 2 hours, the solution of the polymer which has a carboxyl group at the piece end was obtained (refer to Table 1). The crawl methyl-styrene 2.65 section, the tetrabutylammonium star's picture 0.9 section, and the hydroquinone monomethyl ether 0.05 section were dropped at the obtained solution, under the air bubble, it heated at 110 degrees C for 3 hours, and the macro monomer was obtained. The weight average molecular weight of the obtained macro monomer was 10,000 (refer to Table 1).

[0029] (Examples 4-9 of an examination) The example of a **** examination blended each monomer shown in Table 1 by the predetermined weight ratio, and obtained the macro monomer like the example 3 of an examination. The weight average molecular weight of each of this macroscopic monomer was measured, and this result was written together to Table 1. In addition, "AMD" shown in Table 1 expresses an acrylamide.

[0030]

[Table 1]

表 1

	アルキレンオキサイド鎖を有する アクリレート又はメタクリレート中の アルキレンオキサイド鎖組成	不飽和 単量体	重量比		重量平均 分子量 MW
			EA	HEA	
試験例1	エチレンオキサイド 9mol付加	EA	60	40	6000
試験例2	エチレンオキサイド 9mol付加	EA	80	20	3000
試験例3	エチレンオキサイド23mol付加	HEA	80	20	10000
試験例4	エチレンオキサイド30mol付加	HEA	80	20	10000
試験例5	エチレンオキサイド30mol付加	EA	80	20	6000
試験例6	エチレンオキサイド40mol付加50% + エチレンオキサイド23mol付加50%	EA	80	20	6000
試験例7	エチレンオキサイド90mol付加50% + エチレンオキサイド23mol付加50%	EA	80	20	6000
試験例8	エチレンオキサイド23mol付加	AMD	80	20	6000
試験例9	エチレンオキサイド23mol付加	EA	60	40	6000

[0031] A [examples 1-14] this example is related with manufacture of the dispersant for cement, and its performance evaluation.

[0032] (Example 1) The mixed liquor of the IPA100 section and the macro monomer 83 section of the example 1 of an examination was heated at 90 degrees C under the nitrogen air current, and it was dropped at the bottom of churning, having applied [the acrylic-acid (AA) 17 section and / azobisisobutyronitril 2] them for 4 hours. After heating for further 1 hour, reduced pressure removal was carried out, IPA was replaced with water, and the polymer (MW;7,000) was obtained as pH 8.0 by the sodium hydroxide (refer to Table 2).

[0033] (Examples 2-4) The **** example blended each monomer shown in Table 2 by the predetermined weight ratio, and manufactured each polymer like the example 1. The weight average molecular weight of these polymers was measured, and the result was written together to Table 2. In addition, "MAA" shown in Table 2 expresses a methacrylic acid, and "ATBS" (Toagosei, Inc. make) expresses 2-acrylamide isobutane sulfonic acid. In addition, "ATBS" is the registered trademark of Toagosei, Inc.

[0034] (Example 5) The mixed liquor of the water 60 section, the IPA40 section, and the macro monomer 76 section of the example 3 of an examination was heated at 90 degrees C under the nitrogen air current, and it was dropped at the bottom of churning, having applied [the acrylic-acid (AA) 24 section and / azobisisobutyronitril 2] them for 4 hours. After heating for further 1 hour, reduced pressure removal of IPA was carried out, and the polymer (MW;12,000) was obtained as pH 8.0 by the sodium hydroxide.

[0035] (Examples 6-14) In the **** example, each monomer shown in Table 2 was blended by the predetermined weight ratio, and each polymer was manufactured like the example 5. The weight average molecular weight of these polymers was measured, and the result was written together to Table 2.

[0036]

[Table 2]

表 2

	マクロ モノマー	水溶性単量体 および その他単量体	重量平均 分子量 (GPC)	重量比		直後 フロー (cm)	2時間後 フロー (cm)	両フロー 値の差
				1	2			
実施例1	試験例1	AA	7000	83	17	15.5	14.4	1.1
実施例2	試験例2	AA	5000	83	17	16.2	15.3	0.9
実施例3	試験例4	MAA	11000	76	24	16.7	13.9	2.8
実施例4	試験例5	ATBS	8000	85	5	16.3	13.1	3.2
実施例5	試験例3	AA	12000	76	24	15.5	14.8	0.7
実施例6	試験例3	MAA	12000	72	28	17.1	15.2	1.9
実施例7	試験例4	AA+ATBS	11000	76	12+12	16.4	14.2	2.0
実施例8	試験例5	AA	8000	77	23	18.7	17.5	1.2
実施例9	試験例6	AA	9000	80	20	19.5	17.6	1.9
実施例10	試験例7	AA	8000	85	15	19.1	16.7	2.4
実施例11	試験例7	MAA	10000	70	30	19.0	17.3	1.7
実施例12	試験例8	AA	8000	77	23	19.7	17.9	1.8
実施例13	試験例8	AA+AMD	9000	72	23+5	15.5	13.8	1.7
実施例14	試験例1	AA+HEA	9000	80	5+15	15.8	13.9	1.9

[0037] [The examples 1-6 of comparison]

(Example 1 of comparison) The mixed liquor of the water 60 section, the IPA60 section, and the methoxy polyethylene-glycol-monomethacrylate (average degree of polymerization 9 of ethyleneoxide) 62 section was heated at 90 degrees C under the nitrogen air current, and it was dropped at the bottom of churning, having applied [the acrylic-acid (AA) 38 section and / azobisisobutyronitril 2] them for 4 hours. After heating for further 1 hour, reduced pressure removal of IPA was carried out, and the polymer was obtained as pH 8.0 by the sodium hydroxide. This weight average molecular weight was measured and the result was written together to Table 3.

[0038] (Examples 2-6 of comparison) In this example of comparison, each monomer shown in Table 3 was blended at a predetermined rate, the polymerization was carried out like the example 1 of comparison, and the polymer was obtained. Such weight average molecular weight was measured and the result was written together to Table 3.

[0039]

[Table 3]

表 3

	単量体 1	単量体 2	単量体 3	組成比(重量%)			重量平均 分子量	直後 フロー	2時間後 フロー
				1	2	3			
比較例1	エチレンオキサイド9mol 付加メタクリレート		AA	62		38	9000	10.9	測定不可
比較例2	エチレンオキサイド9mol 付加メタクリレート	EA	AA	50	5	45	8000	11.9	測定不可
比較例3	エチレンオキサイド23mol 付加メタクリレート		AA	44		56	11000	10.2	測定不可
比較例4	エチレンオキサイド23mol 付加メタクリレート	EA	AA	49	5	46	12000	11.0	測定不可
比較例5	エチレンオキサイド30mol 付加メタクリレート		MAA	61		39	10000	12.4	測定不可
比較例6	エチレンオキサイド30mol 付加メタクリレート		AA	80		20	10000	13.4	測定不可

[0040] About the dispersant for cement which consists of a polymer adjusted in [performance-evaluation] above-mentioned each examples 1-14 and the examples 1-6 of comparison, the mortar flow performance was measured by the method shown below. Cement mortar was prepared at the following rate of a compounding ratio using each above-mentioned dispersant solution. In addition, as "cement", the Sumitomo Osaka Cement ordinary portland cement was used, and Toyoura standard sand for cement tests was used as "sand." The water / cement ratio of this cement mortar are 0.5. As a concrete operating instruction, preliminary mixture of cement and the sand was carried out first, and each dispersant solution diluted with water was added, moving and stirring this in a cup. 2 hours after an addition end immediately after this addition end, it is JIS. The slump flow value was measured according to the flow test of R5201. The result was shown in Table 2 and 3. In addition, the difference of the flow value

immediately after an addition end and of 2 hours after was written together to Table 2.

[Rate of a compounding ratio (solid-content ratio)];

Cement: The 100 sections, the sand:200 section, the water:50 section, the dispersant:0.2 section [0041] in the dispersant of the examples 1-6 of [effect of example and example of comparison] comparison, although it has an anion machine called a part for a Nonion base and the carboxyl group of an alkylene oxide chain, since the mere copolymer which are two sorts or three sorts of monomers was a component, the next slump flow was 14 or less, and since a good slurry was not made, neither has measured the slump flow of 2 hours after Especially, in the examples 1-4 of comparison, the next slump flow value was still as smaller as 12 or less. On the other hand, with the dispersant of this examples 1-14, since the component is the polymer which used the macro monomer, double branching structure is shown. With the dispersant of these examples 1-14, the next slump flow value showed the big value of 15.5-19.7. Moreover, very big ** called the slump flow values 13.1-17.6 of 2 hours after is shown, and the difference of both the value is very as small as 0.7-3.2. Especially, in examples 1-2, 5-9, and 11-14, it is shown that the difference is very as small as 2.0 or less, and there is little aging. As mentioned above, in the dispersant of this examples 1-14, while excelling in a fluidity, it turns out that it excels in the maintenance nature of the flow state extremely. In the examples 8-12 which are using the macro monomer (the examples 6-8 of an examination, especially examples 7-8 of an examination) with many addition mols of an ethyleneoxide especially, the immediately after slump flow value shows the value with a very as big after (18.7 - 19.7 or 2 hours) slump flow value as 17.5-17.9. In addition, in this invention, it is not restricted to what is shown in the aforementioned concrete example, but the dispersant which changed conditions variously within the limits of this invention according to the purpose and the use, and was excellent in dispersibility ability can be obtained.

[0042]

[Effect of the Invention] The dispersant for cement of this invention is a serious useful thing whose maintenance of the flow state is also attained while the fluidity of sufficient cement is acquired, since it excels in a slump flow performance very much.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The dispersant for cement characterized by the bird clapper from the water-soluble polymer which makes the amount monomer of macromolecules which consists of a polymer which makes the acrylate or methacrylate which has an alkylene oxide chain an indispensable composition monomer, and has a radical polymerization nature machine at the piece end of a principal chain an indispensable composition monomer.

[Claim 2] The dispersant for cement according to claim 1 with which a water-soluble polymer makes a water-soluble monomer an indispensable composition monomer.

[Claim 3] The dispersant for cement according to claim 2 whose water-soluble monomers are alpha and beta-ethylene nature unsaturated carboxylic acid, unsaturation sulfonic acids, or those alkali salts.

[Translation done.]